

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

29.08.00

REC'D 12 SEP 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 4月 5日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-103202

出 願 人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

JP00/05229

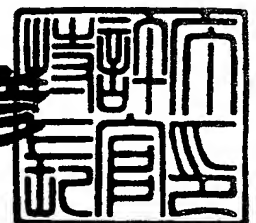
E K U

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3046661

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151444

【提出日】 平成12年 4月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 7/04

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 関 航平

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 日比 卓男

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市中央区北9条西16丁目1番地1

【氏名】 奥原 敏夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第222292号

【出願日】 平成11年 8月 5日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 担持酸化ルテニウム触媒及び塩素の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 550℃以上の温度で焼成したルチル結晶形を含有する酸化チタンを担体として用いた担持酸化ルテニウム触媒。

【請求項 2】 焼成する温度が800℃以上である請求項 1 の触媒。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 記載の触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、担持酸化ルテニウム触媒及び塩素の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、担持酸化ルテニウム触媒であって、活性が高く、より少量の触媒でより低い反応温度で目的物質を製造でき、また更には当該反応において寿命の長いという特徴を有する触媒、及び該触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

担持酸化ルテニウム触媒について説明するが、酸化ルテニウム触媒は塩化水素の酸化反応による塩素の製造法の触媒として有用であり、塩化ルテニウムを加水分解し、酸化し、焼成して得られることが知られている。たとえば、特開平 9-67103 号公報ではルテニウム化合物をアルカリ金属水酸化物で加水分解した後、水酸化チタンに担持し空気焼成することによって酸化チタンに担持した酸化ルテニウム触媒が得られることが記載されている。また、我々は、担持金属ルテニウム触媒を酸化することによって担持酸化ルテニウム触媒が得られることを見いだしている。担持金属ルテニウム触媒としては、たとえば、塩化ルテニウムを担体に担持して乾燥した後、水素気流中で加熱して担持金属ルテニウム触媒を調製する方法が知られている。しかし、塩化ルテニウムを水素で還元した場合は、ルテニウムのシンタリングが生じるので、水素還元触媒を酸化して調製した担持

酸化ルテニウム触媒は活性が低いという問題点があった。

【0003】

従来は酸化チタンを担体に用いた担持酸化ルテニウム触媒が知られていたが、触媒の寿命という点については、長寿命の担持酸化ルテニウム触媒が望まれていた。特に、特定の結晶形を含有し、特定の温度以上で焼成された酸化チタンを担体として用いる触媒の開発が望まれていた。

【0004】

次に、塩素の製造方法について説明する。塩素は塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として有用であり、塩化水素の酸化によって得られることもよく知られている。たとえば、Cu系触媒を用いたDeacon反応がよく知られている。また、たとえば、英国特許第1、046、313号公報には、ルテニウム化合物を含む触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されていて、更に、ルテニウム化合物の中でも、特に塩化ルテニウム(III)が有効であるとも記載されている。また、ルテニウム化合物を担体に担持して用いる方法も記載されており、担体として、シリカゲル、アルミナ、軽石、セラミック材料が例示されている。そして、実施例として、シリカに担持した塩化ルテニウム触媒があげられている。しかしながら、該特許公報で述べられているシリカ担持塩化ルテニウム(III)触媒の調製法を追試して調製した触媒を用いて、実験を行ったところ、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散が激しく、工業的な使用には不都合であることがわかった。また、たとえばヨーロッパ特許EP0184413A2号公報には、酸化クロム触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されている。しかしながら、従来知られている方法では触媒の活性が不十分で、高い反応温度が必要となるという問題があった。

【0005】

触媒の活性が低い場合にはより高い反応温度が要求されるが、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する反応は平衡反応であり、反応温度が高い場合、平衡的に不利となり、塩化水素の平衡転化率が下がる。よって、触媒が高活性であれば、反応温度を下げることができるので、反応は平衡的に有利になり、より高い塩化水素の転化率を得ることができる。また、反応温度が高い場合は、触媒

成分の揮散による活性低下を招く恐れもあり、この点からも高活性で、低温で利用できる触媒の開発が望まれていた。

【 0 0 0 6 】

工業的には触媒の活性が高いことと、触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことの両方が要求される。触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことによって、触媒に含有されるルテニウムの量を少なくできるのでコスト的には有利になる。活性の高い触媒を用い、より低温で反応を行うことによって平衡的により有利な反応条件を選ぶことができる。また、触媒の安定性の面でもより低温で反応を行うことが好ましい。さらに、工業的には触媒活性の低下が起こりにくい触媒が望まれる。触媒活性の経時変化を測定したときに、より低下率の少ない触媒が好ましい。つまり、寿命の長い触媒が要求される。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、担持酸化ルテニウム触媒であって、活性が高く、より少量の触媒でより低い反応温度で目的物質を製造でき、また更には当該反応において寿命の長いという特徴を有する触媒、及び該触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の製造方法を提供する点に存する。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明のうち第一の発明は、550℃以上の温度で焼成したルチル結晶形を含有する酸化チタンを担体として用いた担持酸化ルテニウム触媒に係るものである。

また、本発明のうち第二の発明は、上記の触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の製造方法に係るものである。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒は、550℃以上の温度で焼成したルチル結晶形を含有する酸化チタンを担体として用いた担持酸化ルテニウム触媒である。焼成温度は550℃

以上であり、好ましくは550～1000℃であり、更に好ましくは600～1000℃であり、更に好ましくは700～1000℃であり、最も好ましくは800～1000℃である。この担体を用いて触媒調製することによって、従来では得ることのできなかった、活性低下の少ない触媒を開発することができた。かかる特定の触媒を用いることにより、初めて前記の本発明が解決しようとする課題が完全に解決しうる。

【0010】

塩化水素を酸化して塩素を得る反応のテスト法について以下に示す。テスト反応管に用いられる材質としては、ニッケル、ガラス、石英ガラスなどがあげられる。反応ガス及び生成ガスは腐食性を持つので、その他の材質を用いる場合は、注意が必要である。また、触媒を充填する際、触媒の活性が高い場合には反応熱が除熱しきれない事があるので、 α アルミナボールなどで希釈し、除熱効率を上げることできる。触媒層の熱伝導度が不十分な場合、反応熱が除熱できず、温度が局所的に上昇して、反応温度の制御が困難となり、正しいテストができないことがある。また、触媒を多層に充填する場合については各触媒に反応温度を設定することができる。通常、触媒については250～450℃で反応する。

【0011】

次に触媒の調製方法を説明する。

【0012】

触媒に使用する担持酸化ルテニウム触媒としては担体に担持したルテニウム化合物を還元性化合物又は還元性化合物と塩基性化合物の混合溶液で処理し、次に酸化して調製した担持酸化ルテニウム触媒があげられる。

【0013】

担体としては、ルチル結晶系の酸化チタンを含有する酸化チタンが用いられる。一般に、酸化チタンとしてはルチル結晶系、アナターゼ結晶系、非晶質などが知られている。本発明において使用されるルチル結晶系の酸化チタンを含有する酸化チタンとは、X線回折分析法によって酸化チタン中のルチル結晶とアナターゼ結晶の比率を測定し、そのうちルチル結晶を含有するものを指す。測定方法については後で詳しく示す。本発明において使用する担体の化学組成が酸化チタン

単独の場合はX線回折分析法による酸化チタン中のルチル結晶とアナターゼ結晶の比率からルチル結晶の割合が決定されるが、本発明においては酸化チタンと他の金属酸化物との複合酸化物も含まれるので、その場合は次に示す方法によってルチル結晶の割合が決定される。酸化チタンと複合化する酸化物としては元素の酸化物があげられるが、好ましくは、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカなどがあげられる。複合酸化物中のルチル結晶の割合は、同じくX線回折分析法による酸化チタン中のルチル結晶とアナターゼ結晶の比率からルチル結晶の割合が決定されるが、ルチル結晶を含むことが必要である。また、この際、複合酸化物中の酸化チタン以外の酸化物の含量は0～60wt%の範囲である。好ましい担体としては酸化チタン以外の金属酸化物を含まない酸化チタンがあげられる。

【0014】

酸化チタンはルチル結晶を含むことが必要であるが、好ましくは、ルチル結晶の比率は10%以上のものであり、更に好ましくは30%以上のものがあげられる。より更に好ましくは80%以上のものがあげられる。

【0015】

ルチル結晶を含む酸化チタンの調製法としては種々あげられるが、一般的に次の調製例があげられる。たとえば、四塩化チタンを原料とする場合は、四塩化チタンを氷冷した水に滴下溶解して、アンモニア水溶液で中和し、水酸化チタン（オルトチタン酸）を生成させる。その後、生成した沈殿を水洗して塩素イオンを除去する。この際に、中和時の温度が20℃以上の高い温度になる場合や、洗浄した後の酸化チタンに塩素イオンが残存している場合には、焼成時に安定なルチル結晶系への転移が起こりやすくなる。また、焼成温度も600℃以上になるとルチル化が生じる（触媒調製化学、1989年、211頁、講談社）。また、たとえば、四塩化チタン蒸発器に酸素-窒素混合ガスを通じて反応ガスを調製し、これを反応器に導入する。四塩化チタンと酸素との反応は400℃付近から始まり、 $TiCl_4-O_2$ 系の反応で生成する二酸化チタンはアナターゼ型が主であるが、反応温度が900℃以上になるとルチル型の生成が見られる（触媒調製化学、1989年、89頁、講談社）。また、たとえば、四塩化チタンを硫酸アンモニウムの存在下に加水分解した後、焼成する方法（たとえば、触媒工学講座10

元素別触媒便覧、1978年、254頁、地人書館）、アナターゼ結晶系の酸化チタンを焼成する方法（たとえば、金属酸化物と複合酸化物、1980年、107頁、講談社）などがあげられる。また、四塩化チタンの水溶液を加熱加水分解する方法によって、ルチル結晶形の酸化チタンを得ることができる。更に、あらかじめ硫酸チタンや塩化チタンなどのチタン化合物水溶液とルチル結晶系の酸化チタン粉末を混合しておき、加熱加水分解やアルカリ加水分解し、次いで、50℃前後の低温で焼成することによってもルチル結晶系の酸化チタンが生成する。

【0016】

酸化チタン中のルチル結晶の割合を決定する方法は、X線回折分析法であるが、X線源としてはいろいろな線源が使用される。たとえば、銅の $K\alpha$ 線などがあげられる。銅の $K\alpha$ 線を使用した場合、ルチル結晶の比率とアナターゼ結晶の比率はそれぞれ、(110)面の $2\theta = 27.5$ 度の回折ピークの強度と、(101)面の $2\theta = 25.3$ 度の回折ピークの強度を用いて決定する。本発明に使用する担体はルチル結晶のピーク強度及びアナターゼ結晶のピーク強度を有する物、又は、ルチル結晶のピーク強度を有する物である。すなわち、ルチル結晶の回折ピーク及びアナターゼ結晶の回折ピークの両方を有する物であってもよい、ルチル結晶の回折ピークのみを有する物であってもよい。好ましくは、ルチル結晶のピーク強度とアナターゼ結晶のピーク強度の合計に対するルチル結晶のピーク強度の割合が10%以上のものがあげられる。

【0017】

担体に担持するルテニウム化合物としては、 $RuCl_3$ 、 $RuCl_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 K_3RuCl_6 、 $[RuCl_6]^{3-}$ 、 K_2RuCl_6 などのクロロルテニウム酸塩、 $[RuCl_5(H_2O)_4]^{2-}$ 、 $[RuCl_2(H_2O)_4]^+$ などのクロロルテニウム酸塩水和物、 K_2RuO_4 などのルテニウム酸の塩、 Ru_2OCl_4 、 Ru_2OCl_5 、 Ru_2OCl_6 などのルテニウムオキシ塩化物、 $K_2Ru_2OCl_{10}$ 、 $Cs_2Ru_2OCl_4$ などのルテニウムオキシ塩化物の塩、 $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ 、 $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ 、 $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ などのルテニウムアンミン錯体、 $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 、 $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ 、

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ などのルテニウムアンミン錯体の塩化物、臭化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物、その他のルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などのルテニウムカルボニル錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$ 水和物、 $\text{Ru}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}$ (R = 炭素数1-3のアルキル基)などのルテニウム有機酸塩、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ などのルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体などの化合物などがあげられる。好ましいルテニウム化合物としては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0018】

担体にルテニウム化合物を担持する方法としては、含浸法、平衡吸着法などがあげられる。

【0019】

担体に担持したルテニウム化合物を処理する還元性化合物としてはヒドラジン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、ヒドロキシルアミン又はギ酸があげられる。又は、ヒドラジン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、ヒドロキシルアミン又はギ酸の水溶液又はアルコールなどの有機溶媒の溶液があげられるが、好ましくは、ヒドラジン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド及びヒドラジン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒドの溶液があげられ、更に好ましくは、ヒドラジン及びヒドラジンの溶液があげられる。また、担体に担持したルテニウム化合物を処理する還元性化合物としては酸化還元電位が-0.8~0.5Vの化合物もあげられ、その水溶液やアルコールなどの有機溶媒の溶液もあげられる。ここでは酸化還元電位の代りに標準電極電位を代用する。上記に例示した化合物のうち、標準電極電位を示すとヒドラジンは、-0.23V、ホルムアルデヒドは、0.056V、ギ酸は、-0.199Vである。また、還元性化合物のアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。

【0020】

また、塩基性化合物としてはアンモニア及びアルキルアミン、ピリジン、アニリン、トリメチルアミン、ヒドロキシルアミンなどのアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどのアルカリ金属炭酸塩、四級アンモニウム塩のヒドロキシド、トリエチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウムなどがあげられる。

【0021】

担体に担持したルテニウム化合物を還元性化合物で処理する方法としては、ルテニウム化合物を担体に担持した後に乾燥し、還元性化合物、又は、還元性化合物の溶液に浸漬したり、還元性化合物、又は、還元性化合物の溶液を含浸したりする方法があげられる。また、還元性化合物のアルカリ水溶液に浸漬するのも好ましい方法である。

【0022】

還元性化合物又は還元性化合物のアルカリ水溶液で処理した後にアルカリ金属塩化物を添加する方法も好ましい方法である。

【0023】

次いで、酸化する方法としては、空气中で焼成する方法が例としてあげられる。

【0024】

酸化ルテニウムと担体の重量比は、好ましくは、 $0.1/99.9 \sim 20.0/80.0$ であり、より好ましくは、 $0.5/99.5 \sim 15.0/85.0$ であり、更により好ましくは $1.0/99.0 \sim 15.0/85.0$ である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなる場合がある。担持する酸化ルテニウムとしては二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウム、などが例としてあげられる。

【0025】

本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する具体例として、以下の工程を含む調製方法をあげることができる。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ルテニウム化合物担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

還元性化合物処理工程：アルカリ処理工程で得たものを還元性化合物で処理する工程

酸化工程：還元性化合物処理工程で得たものを酸化する工程

以上の工程でアルカリ処理工程と還元性化合物処理工程を同時に行うために還元性化合物のアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。

【0026】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する好ましい具体例として、以下の工程を含む調製方法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム化合物担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ルテニウム化合物担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

還元性化合物処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジン、メタノール、エタノール又はホルムアルデヒドで処理する工程

酸化工程：還元性化合物処理工程で得たものを酸化する工程

以上の工程でアルカリ処理工程と還元性化合物処理工程を同時に行うために還元性化合物のアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。

【0027】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製するより好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得たものを酸化する工程

以上の工程でアルカリ処理工程とヒドラジン処理工程を同時に行うためにヒドラジンのアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。

【0028】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する一層好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程

アルカリ金属塩化物添加工程：ヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程

以上の工程でアルカリ処理工程とヒドラジン処理工程を同時に行うためにヒドラジンのアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。

【0029】

ハロゲン化ルテニウム担持工程は、ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程である。活性低下の少ない、寿命の長い触媒を調製する方法としては種々の方法があげられるが、1つは、550～1000℃の温度で焼成した担体を用いる方法があげられる。好ましくは600～1000℃の温度で焼成した担体があげられ、より好ましくは700～1000℃の温度で焼成した担体があげられ、さらに好ましくは800～1000℃の温度で焼成した酸化チタン担体があげられる。担体に担持するルテニウム化合物としては、既に例示した種々のルテニウム化合物があげられるが、その中でも、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などルテニウムのハロゲン化物が好ましい例としてあげられる。好ましいハロゲン化ルテニウムとしては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 R

uBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0030】

ハロゲン化ルテニウム担持工程で使用されるハロゲン化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと担体の重量比に対応する量が通常使用される。すなわち、既に例示した触媒担体に、ハロゲン化ルテニウムの溶液を含浸させる、平衡吸着させるなどの方法で担持する。溶媒としては水やアルコールなどの有機溶媒が使用されるが、好ましくは水があげられる。次に含浸したものを乾燥することもできるし、乾燥せずにアルカリ処理することもできるが、乾燥する方法が好ましい例としてあげられる。含浸したものを乾燥する条件として、好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0031】

アルカリ処理工程はハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程である。アルカリ処理工程で使用されるアルカリはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、及びアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどの水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられる。アルカリとしては、好ましくはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、が用いられる。溶媒としては水が好ましく用いられる。アルカリの濃度は用いるアルカリによって異なるが、好ましくは0.1～10mol/lがあげられる。

【0032】

ハロゲン化ルテニウムとアルカリのモル比はハロゲン化ルテニウム1モルに対してたとえば水酸化ナトリウムであれば3モルが当量であるが、好ましくはハロゲン化ルテニウムの0.1～20倍当量のアルカリが使用される。アルカリを添加する方法としては、アルカリの溶液に含浸する、アルカリの溶液に浸漬するなどの方法がある。アルカリの溶液に含浸する時間は通常60分以内であるが、含浸する時間が長いと触媒の活性が低下するので、好ましくは、10分以内があげられる。温度は好ましくは0～100℃が用いられるが、より好ましくは10～60℃があげられる。

【0033】

ヒドラジン処理工程はアルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程である。ヒドラジンで処理する方法としては、ヒドラジンの溶液に含浸する、ヒドラジンの溶液に浸漬するなどの方法がある。前工程でアルカリ処理を行った担持ハロゲン化ルテニウムとアルカリ溶液は混合された状態で、ヒドラジン溶液に加えられてもかまわないし、アルカリ溶液を濾別してからヒドラジン溶液に加えてもかまわない。担持ハロゲン化ルテニウムにアルカリを含浸した後、直ちにヒドラジン溶液に加える方法が好ましい方法としてあげられる。ヒドラジン処理工程で使用するヒドラジンの濃度は、好ましくは 0.1 mol/l 以上があげられるが、ヒドラジン-水和物などのヒドラジン水和物をそのまま用いてもよい。あるいはアルコールなどの有機溶媒の溶液として使用される。好ましくは、ヒドラジン水溶液あるいはヒドラジン水和物が用いられる。ヒドラジンは無水物も一水和物も使用できる。ハロゲン化ルテニウムとヒドラジンのモル比は、好ましくはハロゲン化ルテニウムの $0.1\sim 20$ 倍モルが使用される。ヒドラジンの溶液に浸漬する時間は好ましくは5分～5時間があげられるが、より好ましくは、10分～2時間があげられる。温度は、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ があげられるが、より好ましくは、 $10\sim 60^{\circ}\text{C}$ があげられる。ヒドラジン溶液に浸漬した後に好ましくは、処理した固体は溶液と濾別される。

【0034】

以上の工程でアルカリ処理工程とヒドラジン処理工程を同時に行うためにヒドラジンのアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。方法としては、好ましいアルカリの使用量と好ましいヒドラジンの使用量を水溶液の形で混合したものに、ハロゲン化ルテニウム担持工程で得られたものを徐々に加えて、5分～5時間処理する方法が好ましい方法としてあげられる。

【0035】

より好ましい方法としては、アルカリ処理工程及びヒドラジン処理工程で製造した固体を洗浄してアルカリ及びヒドラジンを除去し、乾燥して、次のアルカリ金属塩化物添加工程でアルカリ金属塩化物を添加した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。

【0036】

更に好ましい方法としては、アルカリ処理工程及びヒドラジン処理工程で製造した固体を、アルカリ金属塩化物の水溶液で洗浄した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。この方法は、アルカリ及びヒドラジンの除去とアルカリ金属塩化物の添加を同じ工程で行えるため好ましい。

【 0 0 3 7 】

アルカリ金属塩化物添加工程はアルカリ処理工程及びヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程である。この工程は、担持酸化ルテニウム触媒を調製する上で必須の工程ではないが、該工程を行うことによって触媒の活性が一層向上する。すなわち、次の酸化工程で得られた固体を酸化するが、その際に、アルカリ金属塩の存在下、アルカリ処理工程及びヒドラジン処理した固体を酸化することにより高活性な担持酸化ルテニウムに変換することが好ましい調製例である。

【 0 0 3 8 】

アルカリ金属塩化物としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属の塩化物をあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、更に好ましくは塩化カリウムである。ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモル比は、0.01～10が好ましく、0.1～5.0が更に好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

【 0 0 3 9 】

アルカリ金属塩化物の添加方法としては、洗浄、乾燥されたアルカリ処理及びヒドラジン処理ルテニウム担持物にアルカリ金属塩化物の水溶液を含浸する方法があげられるが、アルカリ処理及びヒドラジン処理されたルテニウム担持物を水で洗浄しないで、アルカリ金属塩化物水溶液で洗浄して含浸する方法が更に好ましい方法としてあげられる。

【 0 0 4 0 】

得られた固体の洗浄の際にpHを調整する目的でアルカリ金属塩化物の水溶液に塩酸を添加することもできる。アルカリ金属塩化物の水溶液の濃度は好ましくは0.01～10mol/lがあげられるが、より好ましくは、0.1～5mol/l

1/1 があげられる。

【0041】

洗浄の目的はアルカリ及びヒドラジンを除去することであるが、本発明の効果
を損ねない範囲でアルカリ及びヒドラジンを残存させることもできる。

【0042】

アルカリ金属塩化物を含浸した後、得られた固体は通常乾燥される。乾燥条件
は、好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0043】

酸化工程はアルカリ処理工程及びヒドラジン処理工程で得られたものを酸化す
る工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いない場合）であるか、又はアルカリ
金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を
用いた場合）である。酸化工程としては空気中で焼成する方法をあげることがで
きる。酸素を含有する気体中で、アルカリ金属塩の存在下、アルカリ処理及びヒ
ドラジン処理したものを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化
することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常は空気が
あげられる。

【0044】

焼成温度は、好ましくは100～600℃であり、より好ましくは280～4
50℃である。焼成温度が低すぎるとアルカリ処理及びヒドラジン処理により生
成した粒子が酸化ルテニウム前駆体のまま多く残存し、触媒活性が不十分となる
場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、
触媒活性が低下する。焼成時間は、好ましくは30分～10時間である。

【0045】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが重要である。この方法に
より、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非
存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

【0046】

焼成により、担体に担持されたアルカリ処理及びヒドラジン処理により生成し
た粒子は担持酸化ルテニウム触媒に変換される。アルカリ処理及びヒドラジン処

理により生成した粒子が酸化ルテニウムに変換されたことはX線回折やXPS（X線光電子分光）などの分析により確認することができる。なお、アルカリ処理及びヒドラジン処理により生成した粒子は、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、アルカリ処理及びヒドラジン処理により生成した粒子が残留していることも許容され得る。

【0047】

アルカリ処理及びヒドラジン処理をしたものを酸化処理をした後に、残存しているアルカリ金属塩化物を水洗、乾燥する方法が好ましい調製方法である。焼成時に含有されているアルカリ金属塩化物は水で十分洗浄されることが好ましい。洗浄後のアルカリ金属塩化物の残存量を測定する方法としては濾液に硝酸銀水溶液を加えて白濁の有無を調べる方法がある。しかし本触媒の触媒活性を損ねない範囲でアルカリ金属塩化物が残存していてもかまわない。

【0048】

洗浄した固体は次に乾燥することが好ましい調製方法である。乾燥する条件は好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0049】

以上の工程で製造された担持酸化ルテニウム触媒は高活性であり、塩化ルテニウムを水素で還元したものを酸化して調製した触媒よりも高活性であった。また、従来の塩化ルテニウムをヒドラジン処理し、酸化処理した触媒よりも、アルカリ前処理してヒドラジン処理するか、あるいはアルカリ処理及びヒドラジン処理を同時に行った後に、酸化処理した触媒の方が高活性であった。

【0050】

本発明は、上記の触媒を用いて、塩化水素を酸素により酸化することにより塩素を得るものである。塩素を得るにあたり、反応方式としては固定床又は流動層等の流通方式があげられ、通常固定床気相流通方式、気相流動層流通方式などの気相反応が好ましく採用される。固定床式は反応ガスと触媒の分離が不要であり、原料ガスと触媒の接触を十分行うことができるので高転化率を達成できるなどの利点がある。また、流動層方式は反応器内の除熱を十分に行うことができ、反

応器内の温度分布幅を小さくできる利点がある。

【0051】

反応温度は、高温の場合、高酸化状態のルテニウム酸化物の揮散が生じるのでより低い温度で反応することが望まれ、100～500℃が好ましく、より好ましくは200～400℃があげられ、更に好ましくは200～380℃があげられる。反応圧は通常大気圧～50気圧程度である。酸素原料としては、空気をそのまま使用してもよいし、純酸素を使用してもよいが、好ましくは不活性な窒素ガスを装置外に放出する際に他の成分も同時に放出されるので不活性ガスを含まない純酸素があげられる。塩化水素に対する酸素の理論モル量は1/4モルであるが、理論量の0.1～10倍供給するのが通常である。また、触媒の使用量は、固定床気相流通方式の場合で、大気圧下原料塩化水素の供給速度との比GHSVで表わすと、通常10～20000h⁻¹程度である。

【0052】

【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例より限定されるものではない。

実施例1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）60.1gに純水42.1gと酸化チタンゾル（堺化学(株)CSB、TiO₂含量38wt%）7.9gを加え混練した。混練したものに、室温で乾燥空気を吹きかけ、担体が適当な粘度になるまで乾燥した。乾燥したことによる水の減少量は0.5gであった。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタン54.0gを得た。得られた固体のうち27.3gを空气中で、室温から800℃まで2時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、26.7g白色のヌードル状酸化チタンを得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押出し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体20.0gに市販の塩化ルテニウム（RuCl₃・nH₂O、Ru含量37.3wt%）1.61gと10.2gの純水に溶解して調製した水溶液

を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を2N水酸化カリウム溶液8.34gと純水121g、ヒドラジン1水和物2.02gからなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。1時間後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは8.9、5回目の洗浄液のpHは5.7であった。濾別した固体に0.5mol/l塩化カリウム溶液50gを加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、灰色固体を得た。次いで、空気中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、青灰色固体を得た。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を5回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、20.6gの青灰色押出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。この触媒の充填密度を測定するため50mlのメスシリンダーに触媒を充填し、下式に従って、充填重量と充填体積から充填密度を求めたところ0.91であった。

充填密度 = 充填重量 / 充填体積

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 3.8 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 2.9 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒cとした。

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の100%ルチル型酸化チタン粉末（堺化学（株）製、STR-60R）30.0gと α -アルミナ粉末（住友化学工業（株）AES-12）30.0gをよく混合した。混合したものに38重量%TiO₂ゾル（堺化学（株）CSB）7.9gと純水22.0gの混合溶液を添加し、混練した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空気中、60℃で4時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタン- α -アルミナ53.1gを得た。得られた固体を空気中で、室温から800

℃まで2.2時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、52.3gの白色のヌードル状酸化チタン- α -アルミナ担体を得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押し出し状酸化チタン- α -アルミナ担体を得た。次いで、この担体25.0gに市販の塩化ルテニウム($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3wt%)1.01gと6.9gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を2N水酸化カリウム溶液5.24gと純水150g、ヒドラジン1水和物1.26gからなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。1時間後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは9.1、5回目の洗浄液のpHは6.7であった。濾別した固体に0.5mol/l塩化カリウム溶液50gを加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、灰色固体を得た。次いで、空気中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し24.8gの青灰色固体を得た。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を5回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、20.6gの青灰色押し出し状酸化チタン- α -アルミナ担体酸化ルテニウム触媒を得た。この触媒の充填密度は1.02であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.9 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.4 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒bとした。

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の α -アルミナ粉末(住友化学工業(株) AES-12)30.1gと塩化ルテニウム($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3wt%)1.62gと3.0gの純水及びアルミナゾル(日産化学社製、アルミナゾル200)8.53gをよく混合した。混合したもの

に室温で乾燥空気を吹きかけ、担体が適当な粘度になるまで乾燥した。この混合物を1.5 mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥し、茶色のヌードル状塩化ルテニウム-α-アルミナを得た。得られた固体を空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、25.8 gの灰色のヌードル状のα-アルミナ担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 2.5 \text{ 重量\% であつた。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 1.9 \text{ 重量\% であつた。}$$

このようにして得られた触媒と同様の調製法で調製した触媒（充填密度1.31）を触媒aとした。

以上によって調製された触媒a、b及びcを用い、触媒層の入り口から触媒の体積比率をa:b:c=2:13:5とし、同体積比率のα-アルミナ球（ニッカトー(株)製、SSA995、2mm球）で希釈し、内径15mmで内部に外径6mmの熱電対保護管を入れたガラス製のテスト反応管に充填した。この時、充填した触媒の充填体積を以下に示す。

触媒a: 0.68 ml (0.89 g)

触媒b: 4.33 ml (4.42 g)

触媒c: 1.69 ml (1.54 g)

充填した触媒の総体積は6.7 mlであつた。触媒層a及びbを上部ゾーンとしcを下部ゾーンとして、それぞれのゾーンを電気炉で加熱した。塩化水素ガスを50 ml/min、酸素ガスを25 ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。塩化水素の反応転化率を70%以上に保ち、80時間同条件下で運転した。80時間でのガラス製のテスト反応管の上部のゾーンの内温（ホットスポット）は343℃であり、同様に下部のゾーンを内温（ホットスポット）は297℃であつた。この時のテスト反応管出口のガスを30%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素

量を測定した。その結果、塩化水素の転化率は91.2%であった。

更に、以下の条件で、触媒cの活性を測定した。これをM(c)とする。触媒c 1.0gを2mm球の市販の α -アルミナ担体(ニッカトー(株)製、SSA995)4gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管(内径12mm)に充填し、塩化水素ガスを77ml/min、酸素ガスを77ml/min(いずれも0℃、1気圧換算)常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温(ホットスポット)を299℃とした。反応開始2.2時間後の時点で、反応管出口のガスを30重量%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。

下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $8.6 \times 10^{-4} \text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ -触媒であった。

単位触媒重量当りの塩素生成活性 ($\text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ -触媒) = 単位時間当りの出口塩素生成量 (mol / min) / 触媒重量 (g)

次に、触媒a及びcとして触媒cの活性M(c)を測定した際に用いた触媒a及びcを用い、触媒bとして触媒cの活性M(c)を測定した際に用いた触媒と同様の調製法で調製した触媒を使用して、以下の実験を行った。触媒層の入り口から触媒の体積比率を $a : b : c = 2 : 13 : 5$ とし、同体積比率の α -アルミナ球(ニッカトー(株)製、SSA995、2mm球)で希釈し、内径14mmで内部に外径5mmの熱電対保護管を入れたニッケル製のテスト反応管に充填した。この時、充填した触媒の充填体積を以下に示す。

触媒a : 1.73ml (2.27g)

触媒b : 11.13ml (11.35g)

触媒c : 4.33ml (3.94g)

充填した触媒の総体積は17.2mlであった。触媒層a及びbを上部ゾーンとしcを下部ゾーンとして、それぞれのゾーンを電気炉で加熱した。塩化水素ガスを130ml/min、酸素ガスを65ml/min(いずれも0℃、1気圧換算)常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。塩化水素の反応転化率を70%以上に保ち、512時間同条件下で運転した。512時間でのニッケル製のテ

スト反応管の上部のゾーンの内温（ホットスポット）は352℃であり、同様に下部のゾーンの内温（ホットスポット）は301℃であった。この時の塩化水素の転化率は91.1%であった。

更に、以下の条件で、触媒cの活性を測定した。これをN(c)とする。触媒c 2.5gを2mm球の市販の α -アルミナ担体（ニッカトー(株)製、SSA995）10gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径12mm）に充填し、塩化水素ガスを192ml/min、酸素ガスを192ml/min常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温（ホットスポット）を300℃とした。反応開始2.0時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $7.6 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。これらから、 $N(c)/M(c) = 0.89$ となった。

かくして得られた触媒cは、活性が高く、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能であり、更には当該反応において用いる場合、寿命の長い触媒となり得る。

【0053】

実施例2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）80.0gに純水64.2gと酸化チタンゾル（堺化学(株)CSB、 TiO_2 含量38wt%）10.6gを加え混練した。混練したものに、室温で乾燥空気を吹きかけ、担体が適当な粘度になるまで乾燥した。この混合物を1.5mm ϕ のヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタンを得た。得られた固体を空气中で、室温から800℃まで2.2時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、72.1g白色のヌードル状酸化チタンを得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押出し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体20.0gに市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3wt%）2.04gと8.18gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を2N水酸化カリウム溶液10.6gと純水120g、ヒドラジン1水和物2.55gからな

る溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。1時間後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは9.7、5回目の洗浄液のpHは5.9であった。同様に同じものをさらに2回調製し、3回分を合わせた。濾別した固体に0.5mol/l塩化カリウム溶液150gを加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、灰色固体を得た。次いで、空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、青灰色固体を得た。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を5回繰り返す、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、61.6gの青灰色押し出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。この触媒の充填密度を測定するため50mlのメスシリンダーに触媒を充填し、下式に従って、充填重量と充填体積から充填密度を求めたところ0.83であった。

充填密度 = 充填重量 / 充填体積

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.8 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 3.6 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒dとした。

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の100%ルチル型酸化チタン粉末（堺化学（株）製、STR-60R）64.0gとα-アルミナ粉末（住友化学工業（株）AES-12）16.0gをよく混合した。混合したものに38重量% TiO₂ソル（堺化学（株）CSB）10.6gと純水49.3gの混合溶液を添加し、混練した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押し出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタン-α-アルミナを得た。得られた固体を空气中で、室温から600℃まで1.6時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、73.9gの白色のヌードル状酸化チタン-α-アルミナ担体を得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さ

に切り揃えることにより、白色押し出し状酸化チタン- α -アルミナ担体を得た。次いで、この担体 20.0 g に市販の塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 37.3 wt %) 2.03 g を 7.9 g の純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を 2N 水酸化カリウム溶液 10.5 g と純水 120 g、ヒドラジン 1 水和物 2.55 g からなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。1 時間後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に 500 ml の純水を加えて、30 分間洗浄した後、濾別した。この操作を 5 回くりかえした。この時の 1 回目の洗浄液の pH は 9.2、5 回目の洗浄液の pH は 5.8 であった。同様にして同じものをさらに 2 回調製し、3 回分を合わせた。濾別した固体に 0.5 mol/l 塩化カリウム溶液 50 g を加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を 3 回繰り返した。得られた固体を 60℃で4時間乾燥し、灰色固体を 62.4 g 得た。次いで、空气中で、室温から 350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し 61.5 g の青灰色固体を得た。焼成後、500 ml の純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を 5 回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を 60℃で4時間乾燥することにより、60.6 g の青灰色押し出し状酸化チタン- α -アルミナ担体酸化ルテニウム触媒を得た。この触媒の充填密度は 0.89 であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.8 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 3.6 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒 c とした。

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の 100% ルチル型酸化チタン粉末 (堺化学 (株) 製、STR-60R) 40.1 g と α -アルミナ粉末 (住友化学工業 (株) AES-12) 40.0 g をよく混合した。混合したものに 38 重量% TiO_2 ソル (堺化学 (株) CSB) 10.6 g と純水 31.0 g の混合溶液を添加し、混練した。この混合物を 1.5 mm ϕ のヌードル状に押し出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チ

タン- α -アルミナを得た。得られた固体を空气中で、室温から600℃まで1.6時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、75.4gの白色のヌードル状酸化チタン- α -アルミナ担体を得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押し出し状酸化チタン- α -アルミナ担体を得た。同様にしてさらに同じものを調製し、2回分を合わせた。次いで、この担体20.0gに市販の塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Ru含量37.3wt%) 1.62gを5.86gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を2N水酸化カリウム溶液8.38gと純水40g、ヒドラジン1水和物2.04gからなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。1時間後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは9.7、5回目の洗浄液のpHは7.0であった。濾別した固体に0.5mol/l塩化カリウム溶液50gを加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、灰色固体を得た。同様にして同じものをさらに2回調製し、3回分を合わせた。次いで、空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し青灰色固体を得た。同様にしてさらに同じものを調製し、2回分を合わせた。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を5回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、124.6gの青灰色押し出し状酸化チタン- α -アルミナ担体酸化ルテニウム触媒を得た。この触媒の充填密度は1.02であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 3.8 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 2.9 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒bとした。

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の α -アルミナ粉末(住友化

学工業(株) AES-12) 30.1 gと塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Ru含量37.3 wt%) 1.62 gと3.0 gの純水及びアルミナゾル(日産化学社製、アルミナゾル200) 8.53 gをよく混合した。混合したものに室温で乾燥空気を吹きかけ、担体が適当な粘度になるまで乾燥した。この混合物を1.5 mm ϕ のヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥し、茶色のヌードル状塩化ルテニウム- α -アルミナを得た。得られた固体を空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、25.8 gの灰色のヌードル状の α -アルミナ担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 2.5 \text{ 重量\% であつた。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 1.9 \text{ 重量\% であつた。}$$

このようにして得られた触媒と同様の調製法で調製した触媒(充填密度1.31)を触媒aとした。

以上によって調製された触媒aないしdを用い、触媒層の入り口から触媒の体積比率を $a : b : c : d = 10 : 50 : 25 : 25$ とし、同体積比率の α -アルミナ球(ニッカトー(株)製、SSA995、2 mm球)で希釈し、内径14 mmで内部に外径6 mmの熱電対保護管を入れたニッケル製のテスト反応管に充填した。この時、充填した触媒の充填体積を以下に示す。

触媒a : 1.73 ml (2.27 g)

触媒b : 6.94 ml (7.08 g)

触媒c : 4.31 ml (3.83 g)

触媒d : 4.32 ml (3.58 g)

充填した触媒の総体積は17.3 mlであつた。触媒層aないしcを上部ゾーンとしdを下部ゾーンとして、それぞれのゾーンを電気炉で加熱した。塩化水素ガスを130 ml/min、酸素ガスを65 ml/min(いずれも0℃、1気圧換算)常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。塩化水素の反応転化率を89%以上に保ち、2239時間運転した。2239時間での反応管の上部のゾー

ンの内温（ホットスポット）は367℃であり、同様に下部のゾーンの内温（ホットスポット）は308℃であった。この時のテスト反応管出口のガスを30%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。その結果、塩化水素の転化率は90.6%であった。

触媒dについて、以下の条件で、触媒の活性を測定した。触媒2.5gを2mm球の市販の α -アルミナ担体（ニッカトー(株)製、SSA995）10gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径12mm）に充填し、塩化水素ガスを192ml/min、酸素ガスを192ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温（ホットスポット）を300℃とした。反応開始2.0時間後の時点で、反応管出口のガスを30重量%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。

反応開始後、下記の時間で抜き出した触媒dの活性を下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は下表の通りであった。

単位触媒重量当りの塩素生成活性 ($\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}-\text{触媒}$) = 単位時間当りの出口塩素生成量 (mol/min) / 触媒重量 (g)

初期活性	$6.9 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}-\text{触媒}$
502時間後	$5.9 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}-\text{触媒}$
984時間後	$5.1 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}-\text{触媒}$
1392時間後	$5.4 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}-\text{触媒}$
1955時間後	$4.7 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}-\text{触媒}$
2239時間後	$4.8 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}-\text{触媒}$

かくして得られた触媒dは、活性が高く、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能であり、更には当該反応において用いる場合、寿命の長い触媒となり得る。

【0054】

比較例1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）50.0gに純水33.6gと酸化チタンゾル（堺化学(株)CSB、 TiO_2 含量38wt%）6.59gを加え混練した。混練したものに、室温で乾燥空気を吹きかけ、担体が適当な粘度になるまで乾燥した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥した。同様に、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）20.0gに純水13.3gと酸化チタンゾル（堺化学(株)CSB、 TiO_2 含量38wt%）2.65gを加え混練した。混練したものに、室温で乾燥空気を吹きかけ、担体が適当な粘度になるまで乾燥した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥した。これらの乾燥物を混合した後、空气中で、室温から500℃まで1.4時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、64.8gの白色ヌードル状酸化チタンを得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体62.0gに市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3wt%）5.04gと34.1gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を2N水酸化カリウム溶液26.1gと純水372g、ヒドラジン1水和物6.33gからなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。1時間後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは9.0、5回目の洗浄液のpHは7.2であった。濾別した固体に0.5mol/l塩化カリウム溶液50gを加えて攪拌した後再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、灰色固体を得た。次いで、空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、青灰色固体を得た。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を5回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、62.6gの青灰色押し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。この触媒の充填

密度は0.77であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 3.8 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 2.9 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒cとした。

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の100%ルチル型酸化チタン粉末（堺化学（株）製、STR-60R）30.0gと α -アルミナ粉末（住友化学工業（株）AL31-03）30.0gをよく混合した。混合したものに38重量% TiO_2 ゾル（堺化学（株）CSB）7.91gと純水19.6gの混合溶液を添加し、混練した。この混合物を1.5mm ϕ のヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタン- α -アルミナを得た。得られた固体を空气中で、室温から500℃まで1.4時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、55.7gの白色のヌードル状酸化チタン- α -アルミナ担体を得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押出し状酸化チタン- α -アルミナ担体を得た。次いで、この担体45.0gに市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3wt%）1.83gと14.0gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を2N水酸化カリウム溶液9.49gと純水270g、ヒドラジン1水和物2.30gからなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。1時間後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは9.2、5回目の洗浄液のpHは7.2であった。濾別した固体に0.5mol/l塩化カリウム溶液50gを加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、灰色固体を得た。次いで、空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、青黒色固体を得た。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を5回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウ

ムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、45.4gの青灰色押し出し状酸化チタン- α -アルミナ担体酸化ルテニウム触媒を得た。この触媒の充填密度は0.97であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 2.0 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.5 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒bとした。

実施例1の触媒aとして用いた触媒を触媒aとして用い、触媒層の入り口から触媒の体積比率をa : b : c = 2 : 13 : 5とし、同体積比率の α -アルミナ球（ニッカトー(株)製、SSA995、2mm球）で希釈し、内径15mmで内部に外径6mmの熱電対保護管を入れたガラス反応管に充填した。この時、充填した触媒の充填体積を以下に示す。

触媒a : 1.73ml (2.27g)

触媒b : 11.22ml (10.88g)

触媒c : 4.32ml (3.33g)

充填した触媒の総体積は17.3mlであった。触媒層a及びbを上部ゾーンとしcを下部ゾーンとして、それぞれのゾーンを電気炉で加熱した。反応開始から54時間まで、塩化水素ガスを127ml/min、酸素ガスを66ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。54時間から80時間まで、塩化水素ガスを130ml/min、酸素ガスを66ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。塩化水素の反応転化率を70%以上に保った。80時間でのガラス反応管の上部のゾーンの内温（ホットスポット）は341℃であり、同様に下部のゾーンを内温（ホットスポット）は302℃であった。この時の反応管出口のガスを30%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。その結果、塩化水素の転化率は91.0%であった。

触媒cについて、この80時間の反応後触媒を拔出し、触媒c 2.5gを2m

m球の市販の α -アルミナ担体（ニッカトー（株）製、SSA995）10gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径12mm）に充填し、塩化水素ガスを192ml/min、酸素ガスを192ml/min、内温（ホットスポット）を300℃とした以外は実施例1の活性M（c）の反応方法に準拠して行った。反応開始2.0時間後の時点での、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $7.1 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

更に、以下の実験を行った。触媒層の入り口から触媒の体積比率をa : b : c = 2 : 13 : 5とし、同体積比率の α -アルミナ球（ニッカトー（株）製、SSA995、2mm球）で希釈し、内径14mmで内部に外径5mmの熱電対保護管を入れたニッケル製テスト反応管に充填した。この時、充填した触媒の充填体積を以下に示す。

触媒a : 1.73ml (2.27g)

触媒b : 11.25ml (10.91g)

触媒c : 4.32ml (3.33g)

充填した触媒の総体積は17.3mlであった。触媒層a及びbを上部ゾーンとし、cを下部ゾーンとして、それぞれのゾーンを電気炉で加熱した。塩化水素ガスを130ml/min、酸素ガスを64ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。塩化水素の反応転化率を70%以上に保ち、502時間同条件下で運転した。502時間でのニッケル製テスト反応管の上部のゾーンの内温（ホットスポット）は352℃であり、同様に下部のゾーンの内温（ホットスポット）は302℃であった。この時の反応管出口のガスを30%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。その結果、塩化水素の転化率は83.3%であった。

触媒cについて、この502時間の反応後触媒を拔出し、触媒cの活性N（c）を測定した。触媒c 2.5gを2mm球の市販の α -アルミナ担体（ニッカトー（株）製、SSA995）10gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径12mm）に充填し、実施例1の活性N（c）の反応方法に準拠して行った。

下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $5.6 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ - 触媒であった。

これらから、 $N(c) / M(c) = 0.79$ となった。

【0055】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、担持酸化ルテニウム触媒であって、活性が高く、より少量の触媒でより低い反応温度で目的物質を製造でき、また更には当該反応において寿命の長いという特徴を有する触媒、及び該触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 担持酸化ルテニウム触媒であって、活性が高く、より少量の触媒でより低い反応温度で目的物質を製造でき、また更には当該反応において寿命の長いという特徴を有する触媒、及び該触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の製造方法を提供する。

【解決手段】 550℃以上の温度で焼成したルチル結晶形を含有する酸化チタンを担体として用いた担持酸化ルテニウム触媒及び該触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-103202
受付番号	50000429283
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年 4月10日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友 化学工業株式会社内

【氏名又は名称】	久保山 隆
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100094477
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友 化学工業株式会社内

【氏名又は名称】	神野 直美
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工 業株式会社内

【氏名又は名称】	中山 亨
----------	------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社

